

EFFECTO RAMAN EN BENZOL Y EN LOS ALCOHOLES METÍLICO Y AMÍLICO

COMUNICACIÓN PRELIMINAR POR R. G. LOYARTE y J. S. FERNANDEZ

RESUMEN

Con un dispositivo de iluminación y lámparas de arco de mercurio ideados por los autores y construidos en el Instituto de Física de la Universidad se han logrado nítidos espectros Raman del Benzol y de los Alcoholes Amílico y Metílico, habiéndose encontrado líneas nuevas. Se da a esta memoria el carácter de informe preliminar porque se estudiarán en breve los espectros con el microfotómetro de Zeiss.

1. Generalidades. — Las mediciones de los óptimos espectrogramas que hemos obtenido se han efectuado por el método ordinario dei Comparador. Es nuestro propósito realizar mediciones espectrofotométricas de las líneas una vez que dispongamos de un aparato adecuado. Conocida así la estructura de las líneas, podrían discutirse críticamente los resaltados. Este trabajo forma parte, además, de un sistema de investigaciones referentes al efecto Raman que abarca a otros líquidos y a diversos sólidos mediante dispositivos ideados por nosotros.

Por esa razón damos a esta comunicación el carácter de preliminar.

2. El aparato. — La figura 1 representa esquemáticamente el dispositivo empleado en nuestro trabajo. El líquido estudiado va colocado en el tubo de vidrio A B, el que, a su vez, se introduce verticalmente en un recipiente de vidrio C D E en cuyo interior está el filtro F F. El recipiente C D E de doble pared, es enfriado por una corriente de agua que circula de M a N. La luz proveniente de tres lámparas

de mercurio verticales incide lateralmente sobre el tubo A B después de atravesar el filtro F F.

La luz difundida en dirección vertical, se refleja totalmente en el prisma P y va hacia la rendija del espectroscopio. Las figuras 2 y 3 muestran los detalles del aparato. La primera se refiere a un catete por un plano vertical que pasa por su eje, y la segunda a una proyección horizontal.

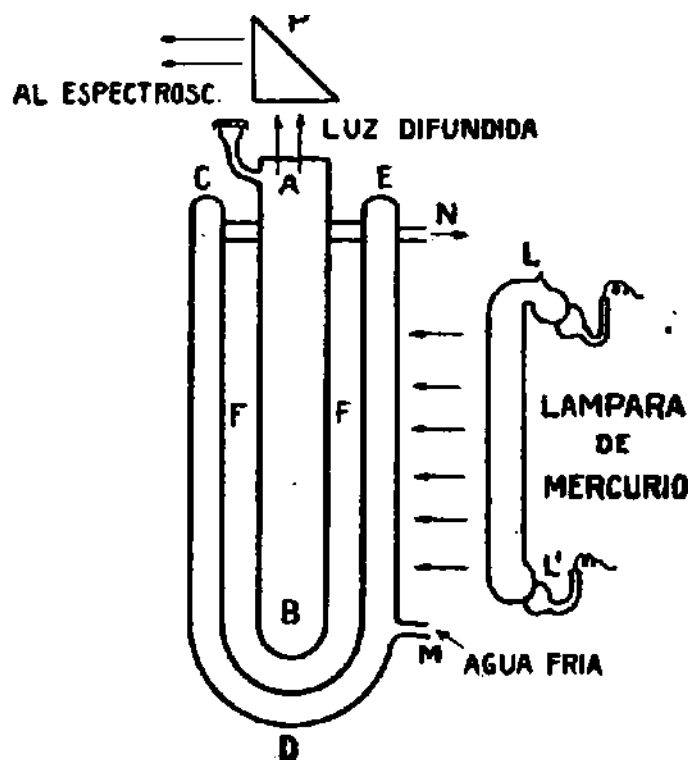


Fig. 1.

El recipiente de vidrio C D E va colocado en el interior de un recipiente cilindrico de latón, apoyado sobre un zócalo de madera. Este zócalo da la estabilidad necesaria al conjunto. El recipiente de latón tiene 17 cm de diámetro y 34 cm de altura y está provisto de tres aletas laterales que bordean otras tantas aberturas frente a las que se colocan las lámparas de mercurio.

Estas aberturas y aletas están dispuestas en la forma indicada en la figura 3. Las lámparas van situadas en las posiciones señaladas con los números romanos I, II, y III. El recipiente O D E era 5,5 en de diámetro y 37 cm de altura. Su parte superior sale afuera de la tapa del recipiente de latón y está cubierta por un anillo metálico

asegurado con tres tornillos T. Tanto éste como la tapa del recipiente de latón tienen los cortes necesarios para dejar pasar los tubos de vidrio y de goma correspondiente a la circulación de agua que impide el calentamiento del tubo que contiene la substancia.

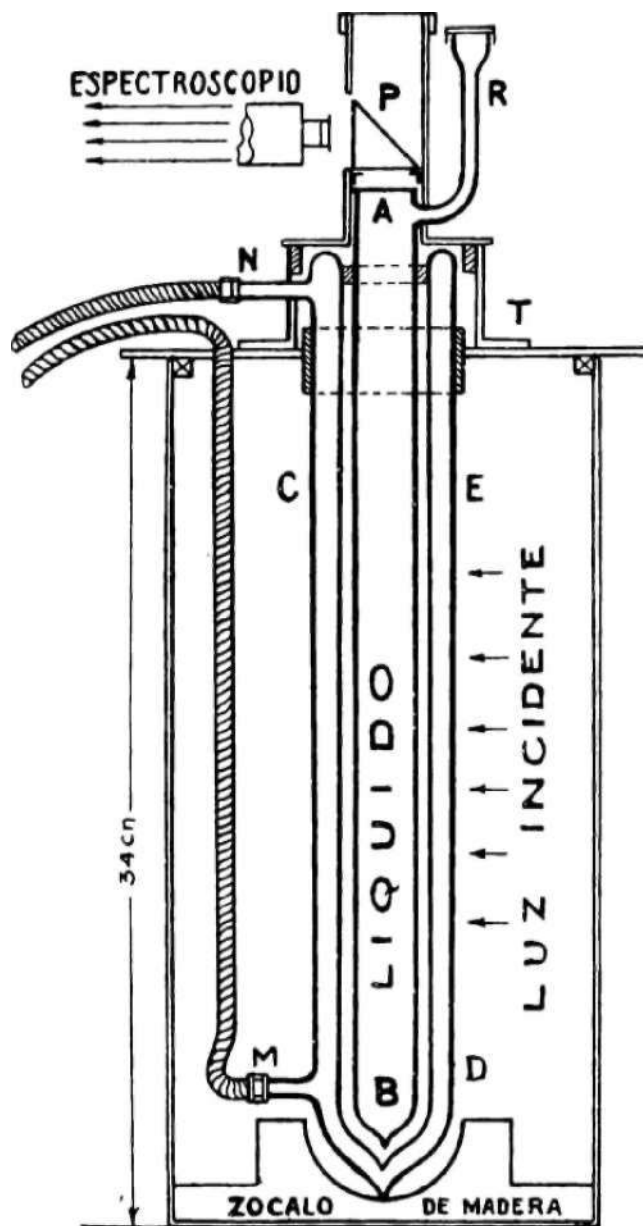


Fig. 2.

Con un ventilador se enfrían el recipiente de latón y las lámparas. El tubo A B portador del líquido sobrepasa el borde superior de C D E al que se adjunta mediante una arandela de corcho y está cubierto por un bonete metálico de 9 cm de alto, que lleva el prisma de reflexión total P en su interior.

El tubito lateral R. tiene líquido hasta un nivel superior al del tubo A B y permite la dilatación del mismo. Una tapita de vidrio

limita la evaporación y evita la «oteada de cuerpos extraños. La luz difundida verticalmente por el líquido A B después de reflejarse en el prisma P sale por una ventanita lateral del bonete **metálico** de la parte superior para ir al espectroscopio.

3. La fuente de luz. — Como fuente de luz empleamos de tres lámparas de mercurio verticales preparadas por El modelo indicado en la figura 4 fué elegido después de

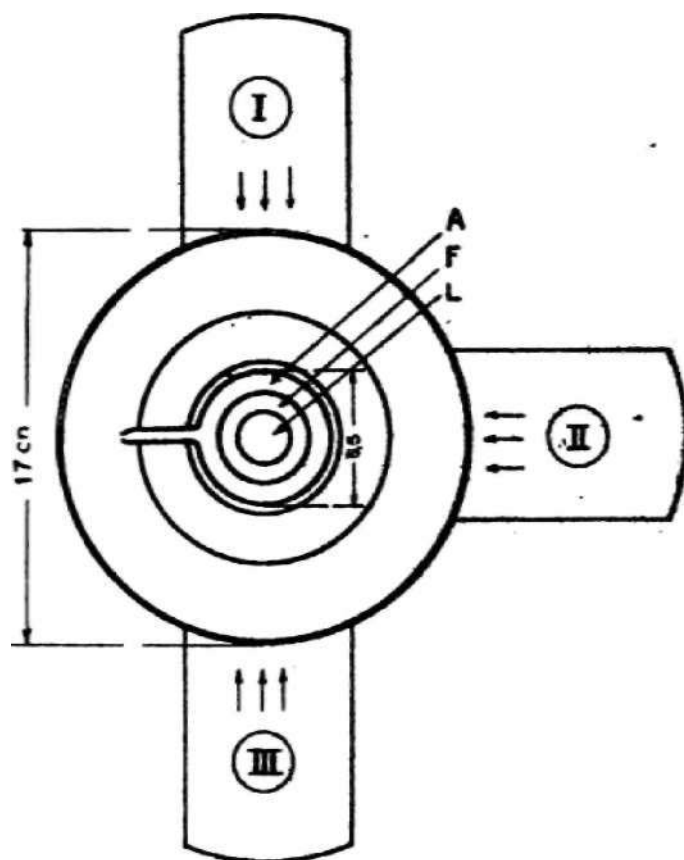


Fig. 3.

ensayos y ha permitido la obtención de una luz **intensa** y nente durante las largas exposiciones necesarias para estos

Nuestras lámparas están totalmente construidas en vidrio y provistas de electrodos de Tungsteno. Estos electrodos no comunican directamente con el exterior sino que están en **contacto** con el mercurio de una cámara, porque con nuestro pirex no hemos **logrado** una soldadura perfecta. Así aseguramos el cierre.

Durante su funcionamiento se **enfria** mediante la corriente de aire producida por un ventilador eléctrico,

4. El filtro. —• El filtro empleado está formado por una solución de *Metyl violet* y de *fluoresceína* en alcohol.

Las proporciones de esta mezcla fueron determinadas después de numerosos ensayos espectroscopios, consiguiéndose eliminar totalmente la parte visible del espectro, hasta la línea 4358 \AA . Esta línea se empleó como radiación excitatriz. El espesor del filtro (o sea el espacio entre el tubo A B y la parte interna de C D E (figura 1 y 2) es de 5 mm, aproximadamente.

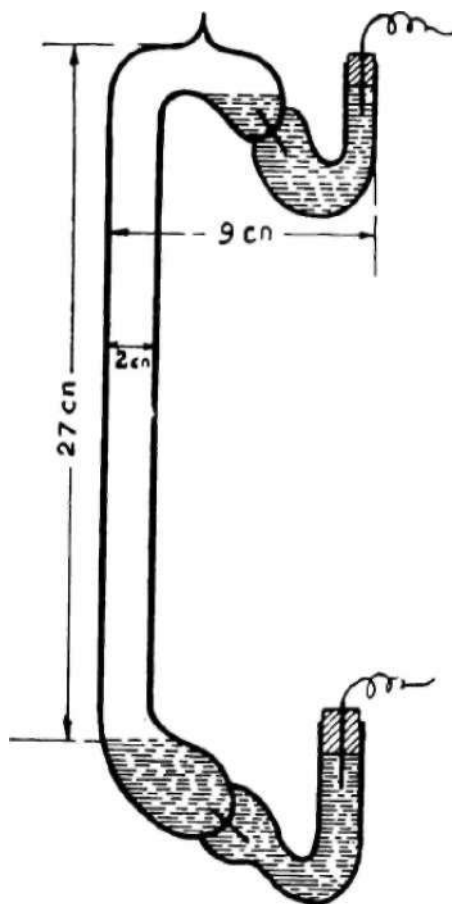


Fig. 4. — Tipo de lámpara empleada.

5. Espectroscopio y placa. — El espectroscopio empleado es un Hilger modelo D. 77, totalmente cubierto por una caja de madera especialmente construida para este trabajo, revestida de género negro a fin de evitar el efecto de las filtraciones en largas exposiciones. Las placas empleadas en casi todas las experiencias fueron AGFA ultra-rápidas usándose también placas pancromáticas en algunos casos.

6. Espectros de comparación. — Para determinar las longitudes de onda de las líneas Raman, empleamos como espectros de compa-

ración el del *Helio* purísimo en tubo Plucker, los de los arcos de *cobre* y de *plata*, y el de la lámpara de *mercurio* y *cadmio*. Las medidas de las distancias entre las líneas fueron hechas con un comparador Zeiss de 0,01 mm de aproximación.

7. Los resultados.— A. BENZOL.— Hemos tomado diez placas referentes a este cuerpo, obteniendo 20 líneas Raman correspondientes a 12 saltos de frecuencias distintas. Además de la línea excitatriz, 4358 Å, actuaron las líneas 4077 Å, 4046 Å y 3663 Å, cuyo efecto no pudo eliminarse totalmente con el filtro empleado. Las líneas llaman originadas por estas últimas líneas del espectro del vapor de mercurio nos sirvieron para confirmar lo obtenido con la 4358 Å.

El cuadro de valores que sigue resume nuestros resultados en el Benzol. Indicamos las longitudes de onda λ de las líneas Raman y sus números de ondas por cm. La reducción al vacío fue hecha con las tablas de Kayser. Los saltos de frecuencia Δ y ν van en columna aparte para cada línea excitadora y acompañados de un número de orden entre paréntesis.

Puede así verse que los valores obtenidos para la línea 4358 son confirmados por las otras líneas excitadoras. Las diferencias del orden de 10 unidades de frecuencia son consecuencia de inevitables errores de medida que aparecen en los promedios que usamos para preparar la tabla.

De una placa a otra hemos tenido diferencias en las longitudes de onda, hasta de 3 Angstrom, lo que produce la diferencia anotada para las frecuencias.

Raman- Benzol

Líneas Raman	Intensidad relativa	λ	ν	$\Delta\nu$			
				4358	4077	4046	3663
A	Débil	5029,3	19.878,0	3060,1 (2)			
a	Muy débil	5005,5	19.972,4	2955,7 (3)			
B	Débil	4685,1	21.338,1	1600,0 (4)	3177,7 (1)		
C	Débil	4661,2	21.447,8	1490,2 (5)	3067,9 (2)	3186,8 (1)	
D	Muy débil	4665,8	21.518,6	1419,4 (6)		3067,7 (2)	
E	Mediana	4620,2	21.638,3	1299,8		2953,4 (3)	
F	Débil	4596,0	21.752,0	1186,1 (7)			
G	Intensa	4558,0	21.933,0	1004,9 (8)			
H	Muy débil	4546,4	21.993,9	944,2 (9)			
I	Muy débil	4527,0	22.083,4	854,7(10)			
J	Débil	4477,0	22.334,1	604,0(11)			
K	Muy débil	4441,3	22.509,4	428,6(12)			
L	Muy débil	4324,9	23.116,0			1589,4 (4)	
M	Muy débil	4283,4	23.393		1176,5 (7)		
N	Débil	4250,3	23.521,1		994,7 (8)	1184,3 (7)	
O	Intensa	4217,8	23.702,5			1002,9 (8)	
P	Muy débil	4192,9	23.843,0			862,8(10)	
Q	Débil	4149,4	24.093,2		422,4(12)	612,2(11)	
R	Débil	4126,1	24.229,2				3060,90 (2)
S	Débil	4116,3	24.286,3			418,9(12)	

Comparados los $\Delta\nu$ obtenidos con los hallados por otros experimentadores y consignados en las tablas del conocido tratado de Kohlrausch (pág. 329) hemos preparado la tabla que a continuación Agregamos.

Los valores de $\Delta\nu$ los hemos tomado en números enteros, viéndose que casi todos ellos coinciden, (dentro de las 15 unidades de referencias) con otros valores registrados por Kohlrausch.

Raman-Benzol

Número de órden	Medida de Leyarte-Fernandes	Tabla Kohlrausch	Observaciones
1	3187	3185	
2	3060	3060	
3	2956	2947	
4	1599	1584	
5	1490	1506	
6	1419		Nueva
7	1186	1178	
8	1004	991	
9	944		
10	855	849	Nueva
11	604	605	
12	429		Nueva

Los valores 3162 y 3047 que da Kohlrausch y que nosotros no hemos hallado pueden provenir de **diferencias en las medidas y en las condiciones de experimentación para los valores 3185 y 3060 respectivamente**. Después de terminadas nuestras **observaciones ha aparecido un trabajo en el Zeitschrift für Physik**. Desgraciadamente ese número se ha extraviado.

B. ALCOHOL AMÍLICO. — Hemos encontrado en las **placas tomadas con este cuerpo un espectro de Raman formada por dos bandas**. Las longitudes de onda λ y frecuencias y **de las radiaciones límites de ambas**, así como los respectivos $\Delta \nu$ **referidos a la línea excitatriz que fué la 4358 A' del mercurio**, se consignan a continuación.

Raman-Alcohol Amilico

Bandas	λ	ν	$\Delta \nu$
A	4999,50	19.996,44	2.941,54
	4977,04	20.086,82	2.851,26
B	4597,66	21.744,12	1.193,96
	4576,50	21.844,96	1.093,08

C. ALCOHOL METÁLICO. — En este cuerpo hemos encontrado dos bandas intensas cuyos límites indicamos en el cuadro de más abajo y algunas líneas, una de ella difusa.

Bandas y líneas Raman	Longitud de onda λ	Número de ondas ν	$\Delta \nu$
Banda intensa.	4.568,7	21.881,7	1.056,4
	4.575,2	21.850,9	1.087,2
Banda intensa.	4.589,9	21.780,7	1.157,4
	4.598,4	21.740,2	1.197,9
Línea un tanto difusa.	4.655,5	21.474,0	1.464,1
	4.656,5	21.469,5	1.468,6
Línea débil.	4.971,0	20.111,1	2.827,0
Línea.	4.999	19.998,6	2.939,5

Estos resultados discrepan de los obtenidos por otros investigadores * en los siguientes puntos: nosotros obtenemos la banda intensa que figura en la primer línea del cuadro, mientras que algunos de aquellos obtienen la línea intensa $\Delta \nu = 1034$.

La banda intensa que figura enseguida no ha sido observado por los demás, los cuales, en cambio, encuentran una línea de número de ondas 1362. En lo que concierne a las tres líneas restante la concordancia es muy satisfactoria. Tampoco hemos encontrado la banda 3388 ± 85 .

En el cuadro que va a continuación figuran diversos alcoholes y

Alcohol	Frecuencias Raman							
Metílico.	1.056,4	1.087,2	1.157,4	1.197,9	1.464,1	1.464,8	2.827	2.939,5
Etilico	1.046	1.094			1.456		2.876	2.928
Propílico (n) . .	1.056	1.100			1.458		2.874	2.912
Propílico (iso) .		1.125			1.457		2.872	2.928
Butílico (n) . . .	1.025	1.100			1.445		2.862	2.927
Butílico (iso) . .	1.046	1.128			1.459		2.872	2.963
Butílico (sec.) .		1.108			1.448		2.869	2.923
Butílico (terc.) .		1.108		1.206	1.450			2.916
Glicerina	1.055	1.122	1.168		1.458		2.880	2.962
Glicol.	1.040	1.070			1.460		2.880	
		1.090						
Glicolmetyleter.					1.460		2.890	2.940
Glicoletileter. .	1.030	1.070	1.130		1.460		2.880	2.940

* Véase: K. W. KOHLRAUSCH, loc. cit.

de sus frecuencias Raman aquéllas próximas a las obtenidas por nosotros en el alcohol metílico, que son las que aparecen en la primer línea. De su observación puede inferirse que, muy probablemente, la primer banda corresponde al alcohol metílico, mientras que quizás no acaezca lo mismo con la segunda, aún cuando no sabríamos, en tal caso, a que atribuirla. 2

Cuerpo	Fórmula Química	Frecuencia
Toluol	$C_6H_5CH_3$	1.378 1.430
Etilbenzol	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	1.384 1.440
Clorobenzol	C_6H_5Cl	1.382
Dimetilanilina	$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$	1.445
Metil-fenil-nitramina	$C_6H_5 \cdot N(CH_3)NO_2$	1.388
Fenilmercaptan	$C_6H_5 \cdot SH$	1.432
Cianuro de bencilo	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$	1.412
Fenil-trimetileno	$C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \swarrow CH_2 \\ \downarrow \\ \searrow CH_2 \end{matrix}$	1.429
Anisol	$C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$	1.453
Aldehido benzóico	$C_6H_5 \cdot CO \cdot H$	1.392 1.456
Isocianato de fenilo	$C_6H_5 \cdot NCO$	1.440
Benzoato de metilo	$C_6H_5 \cdot CO \cdot OCH_3$	1.452
Benzoato de etilo	$C_6H_5 \cdot CO \cdot OCH_2$	1.454
Xilol	$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	1.448 (orto) 1.448 (meta) 1.453 (para)
Nitrotoluol	$H_3C \cdot C_6H_4NO_2$	1.409 (orto) 1.452 (meta) 1.422 (para)
Toulidina	$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	1.433 (orto) 1.450 (meta)
Clorotoluol	$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot Cl$	1.409 (orto) 1.388 (meta) 1.388 (para)
Tolunitrilo	$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot CN$	1.381 (orto)
Isosulfoniano de tolilo	$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot NCS$	1.437 (para)

LA línea 1419 que hemos encontrado nosotros los primeros es probable que sea de la misma especie que las 600, 1.000, 1.200, 1.600 y

3.000 pues, como lo hace notorio la tabla que damos a continuación, en muchos de los cuerpos que se obtienen por substitución doble en el Benzol, aparecen frecuencias Raman muy próximas a ella.

NOTA - Por tratarse de un informe preliminar no damos una nómina de los trabajos originales, la mayoría de los cuales figuran en la conocida obra de Kohlrausch sobre el efecto Smekal Raman. Como lo decimos en el texto, terminadas ya nuestras observaciones apareció una nueva memoria sobre el efecto Raman en el Benzol que no mencionamos en forma más concreta porque el número del *Zeitschrift für Physik* en que apareció se ha extraviado.